

PCT

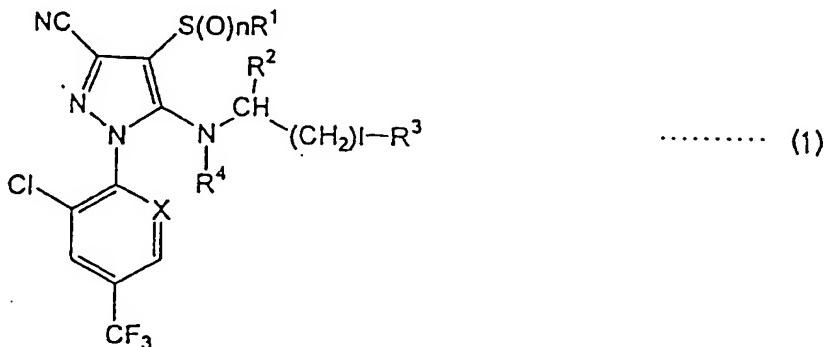
世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 <b>C07D 231/44, 401/12, 403/12, 405/12, 409/12, 417/12, 231/38, A01N 43/56</b>		A1	(11) 国際公開番号 <b>WO98/45274</b>
			(43) 国際公開日 1998年10月15日(15.10.98)
(21) 国際出願番号 <b>PCT/JP98/01582</b>			(74) 代理人 并理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)
(22) 国際出願日 1998年4月6日(06.04.98)			
(30) 優先権データ 特願平9/87916 1997年4月7日(07.04.97)		JP	(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KF, I.S, MW, SD, SZ, UG, ZW), ヨーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 歐州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo, (JP)			
(72) 発明者; および (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 奥井周子(OKUI, Shuko)[JP/JP] 奥村伸夫(KYOMURA, Nobuo)[JP/JP] 福地俊樹(FUKUCHI, Toshiki)[JP/JP] 田中 健(TANAKA, Ken)[JP/JP] 〒227-0033 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 Kanagawa, (JP)			
			(添付公開書類 国際調査報告書)
(54) Title: PYRAZOLE DERIVATIVES, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, INTERMEDIATES, AND PEST CONTROL AGENT CONTAINING THE SAME AS ACTIVE INGREDIENT			
(54) 発明の名称 ピラゾール誘導体、その製造法、中間体及びこれを有効成分とする有害生物防除剤			
(57) Abstract 1-Aryl-3-cyano-5-(hetero)arylalkylaminopyrazole derivatives represented by general formula (1), a process for preparing the same, intermediates, and a pest control agent containing the same as the active ingredient, wherein R <sup>1</sup> represents a C1 to C4 alkyl group or a C1 to C8 haloalkyl group; R <sup>2</sup> represents a hydrogen atom or a C1 to C4 alkyl group; R <sup>3</sup> represents an aryl or heteroaryl group optionally substituted with a substituent selected from among a hydrogen atom, a hydroxyl group, a C1 to C4 alkyl group, a C1 to C8 haloalkyl group, a C1 to C4 alkoxy group, an optionally substituted phenoxy group, a C1 to C4 haloalkoxy group, a C1 to C4 alkylthio group, a C1 to C4 alkylsulfinyl group, a C1 to C4 alkylsulfonyl group, a halogen atom, a nitro group, and a cyano group; R <sup>4</sup> represents a hydrogen atom, a C1 to C4 alkyl group, or a C1 to C4 acyl group; X represents a nitrogen atom, or a carbon atom substituted with a halogen atom; and 1 and n are each independently any one of 0, 1 and 2.			
<p style="text-align: right;">(1)</p>			

## (57)要約

下記一般式(1)で表される1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体、その製造法、中間体及びこれを有効成分とする有害生物防除剤である。



上記式中、R<sup>1</sup>はC1～C4のアルキル基またはC1～C8のハロアルキル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子またはC1～C4のアルキル基を示す。R<sup>3</sup>は、水素原子、水酸基、C1～C4のアルキル基、C1～C8のハロアルキル基、C1～C4のアルコキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、C1～C4のハロアルコキシ基、C1～C4のアルキルチオ基、C1～C4のアルキスルフニル基、C1～C4のアルキルスルホニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基から選ばれる置換基で置換されていてもよい、アリール基またはヘテロアリール基を示す。R<sup>4</sup>は水素原子、C1～C4のアルキル基またはC1～C4のアシル基を示す。Xは窒素原子、または、ハロゲン原子で置換された炭素原子を示す。1、nはそれぞれ独立して0、1、2のうちいずれかを示す。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア	F I フィンランド	L R リベリア	S K スロヴァキア
AM アルメニア	F R フランス	L S レソト	S L シエラ・レオネ
AT オーストリア	G A ガボン	L T リトアニア	S N ザンビア
AU オーストラリア	G B 英国	L U ルクセンブルク	S Z スウェーデン
AZ アゼルバイジャン	G D グレナダ	L V ラトヴィア	T D チャード
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	G E グルジア	M C モナコ	T G トーゴー
BB バルバドス	G H ガーナ	M D モルドバ	T J タジキスタン
BE ベルギー	G M ガンビア	M G マダガスカル	T M トルクメニスタン
BF ブルガリア	G N ギニア	M K マケドニア旧ユーゴスラヴィア	T R トルコ
BC ブルガリア	G W ギニア・ビサオ	共和国	T T トリニダッド・トバゴ
B J ベナン	G R ギリシャ	M L マリ	U A ウクライナ
B R ブラジル	H R クロアチア	M N モンゴル	U G ウガンダ
B Y ベラルーシ	H U ハンガリー	M R モーリタニア	U S 米国
CA カナダ	I D インドネシア	M W マラウイ	U Z クズベキスタン
CF 中央アフリカ	I E アイルランド	M X メキシコ	V N グイエトナム
CG コンゴ	I L イスラエル	N E ニジェール	Y U ヨーロースラビア
CH スイス	I S アイスランド	N L オランダ	Z W ジンバブエ
C I コートジボアール	I T イタリア	N O ノルウェー	
CM カメルーン	J P 日本	N Z ニニー・ジーランド	
CN 中国	K E ケニア	P L ポーランド	
C U キューバ	K G キルギスタン	P T ポルトガル	
C Y キプロス	K P 北朝鮮	R O ルーマニア	
C Z チェコ	K R 韓国	R U ロシア	
D E ドイツ	K Z カザフスタン	S D ラーダン	
D K デンマーク	L C セントルシア	S E スウェーデン	
E E ニストニア	L I リヒテンシュタイン	S G シンガポール	
E S スペイン	L K スリ・ランカ	S I スロヴェニア	

## 明細書

ピラゾール誘導体、その製造法、中間体及びこれを有効成分とする有害生物防除剤

5

## 技術分野

本発明は新規な 1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体及びこれを有効成分とする農園芸用殺虫剤などの有害生物防除剤に関する。

10

## 背景技術

従来、農園芸分野では、各種害虫の防除を目的とした様々な殺虫剤が開発され実用に供されている。

また、殺虫活性を有するピラゾール系化合物としては、特開昭 15 63-316771号公報には 5-(置換)アミノ-3-シアノ-1-フェニルピラゾール誘導体が開示されており、特開昭 64-47768号公報には 1-アリール-5-(ヘト)アリールメチルアミノピラゾール誘導体が開示されており、特開平 5-148240号公報には 1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールメチリデンイミノピラゾール誘導体が開示されている。

しかしながら、これらの農園芸用殺虫剤は、いずれも殺虫効果、殺虫スペクトラム及び安全性などの点において全てを満足すべきものではない。

さらに、近年、市販品に対して抵抗性を獲得した害虫の出現も問題となっている。例えば、野菜、果樹、花卉、茶、ムギ類及びイネ等の栽培において、様々な型の農薬（例えば、有機リン系農薬等）に抵抗性を獲得した種種の害虫が各地で出現しており、これらの害虫に起因する各種害虫の防除が年々困難になっており、骨格の異なる新規農薬の出現が望まれている。

一方、ジチオカルバメート系やフタルイミド系農薬等の様に病

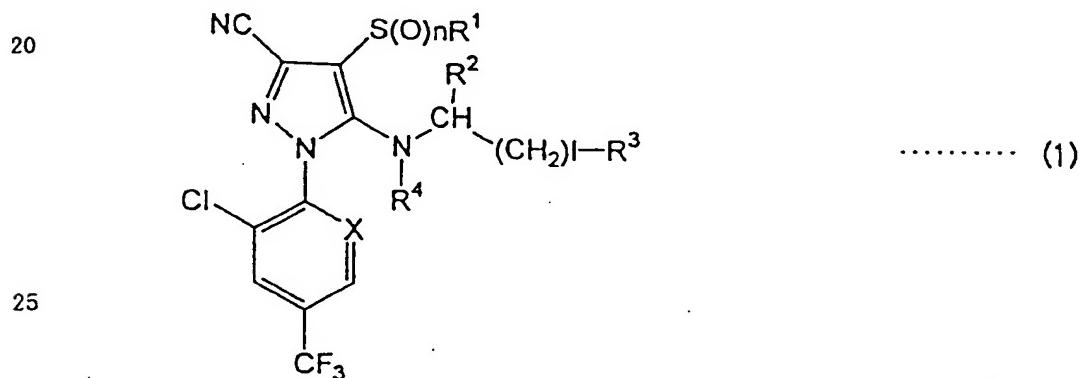
原菌や害虫が未だ抵抗性を獲得していない農薬もあるが、これらについては一般に施用薬量や施用回数が多く、環境汚染などの観点から好ましいものではない。

上記のように、殺虫効果が優れ、殺虫スペクトラムが広く、かつ安全性が高く、環境への悪影響が少ないという特徴を併せ持つ、新規な有害生物防除剤の開発が切望されている。

本発明は、殺虫効果が優れ、殺虫スペクトラムが広く、かつ安全性が高く、環境への悪影響が少ないという特徴を併せ持つ、新規な有害生物防除剤を提供することを目的としている。具体的には、上記の有用性を有する 1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体を提供し、これらを効率よく合成する方法を提供するものである。

#### 発明の開示

本発明者は上記の課題を解決すべく鋭意努力した結果、下記の式で示される新規なピラゾール化合物が上記の特徴を有する化合物であることを見い出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明の要旨は、下記一般式(1)

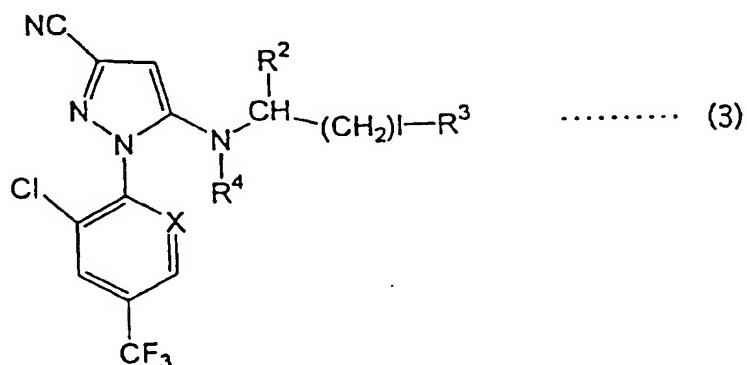


(上記式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～4（以下“C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>”のごとく表示する。）のアルキル基またはC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>のハロアルキル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子またはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基を示す。R

3 は、水素原子、水酸基、C 1～C 4 のアルキル基、C 1～C 8 のハロアルキル基、C 1～C 4 のアルコキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、C 1～C 4 のハロアルコキシ基、C 1～C 4 のアルキルテオ基、C 1～C 4 のアルキスルフィニル基、C 1～C 4 のアルキルスルホニル基、ハログン原子、ニトロ基、シアノ基から選ばれる置換基で置換されていてもよい、アリール基またはヘテロアリール基を示す。R<sup>4</sup> は水素原子、C 1～C 4 のアルキル基またはC 1～C 5 のアシル基を示す。X は窒素原子、または、ハログン原子で置換された炭素原子を示す。l、n はそれぞれ独立して0、1、2 のうちいずれかを示す。) で表される1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体、その製造方法及び下記一般式(3)

15

20



(上記式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、X 及び l はそれぞれ前述の通りである。) で表される製造中間体、並びに、有害生物防除剤としての使用に存する。

25

本発明を実施するための最良の形態

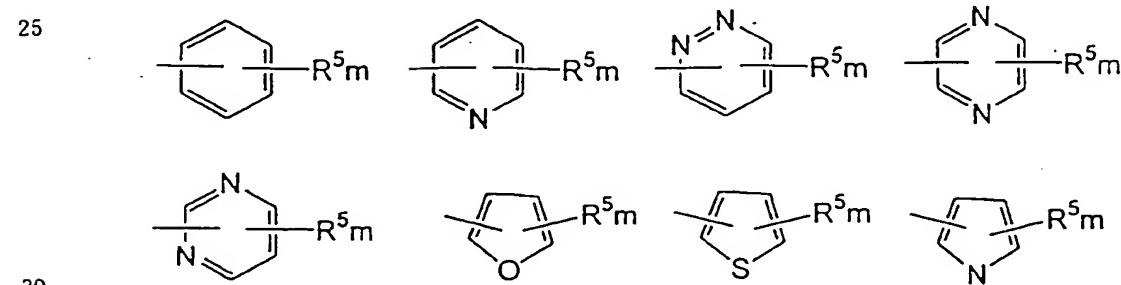
以下、本発明を詳細に説明する。

一般式(1)で表される化合物の置換基R<sup>1</sup>はメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等のC 1～C 4 の直鎖も

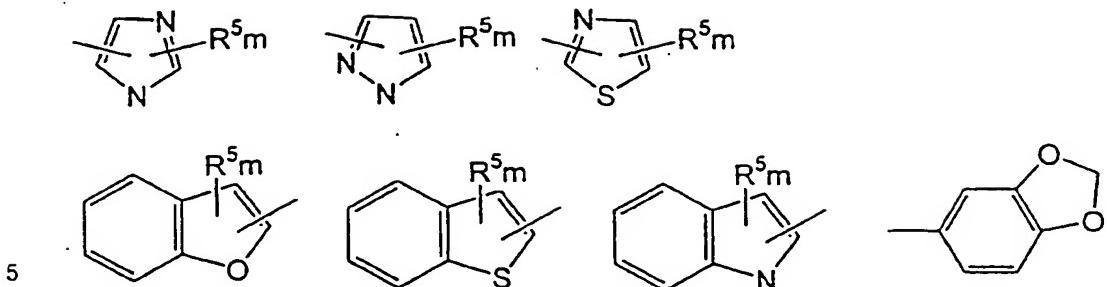
しくは分岐鎖アルキル基；またはジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基、2、2、2-トリフルオロエチル基、2、2、2-トリクロロエチル基、3-クロロプロピル基、3-ブロモプロピル基、3、3、3-トリフルオロプロピル基、2、2、3、3-テトロフルオロプロピル基、2、2-ジクロロ-3、3、3-トリフルオロプロピル基、1、3-ジフルオロー-2-プロピル基、1、1、1、3、3、3-ヘキサフルオロー-2-プロピル基、3、3、3-トリクロロプロピル基、4-クロロブチル基、4、4、4-トリフルオロブチル基、3、3、4、4-ペントフルオロブチル基、5、5、5-トリフルオロペンチル基、6、6、6-トリフルオロヘキシル基等のC1～C8の直鎖もしくは分岐鎖ハロアルキル基を示す。このうち好ましくは、C1～C4のアルキル基またはC1～C4のハロアルキル基を示す。

R<sup>2</sup>は水素原子；またはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等のC1～C4の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基を示す。このうち好ましくは、水素原子である。

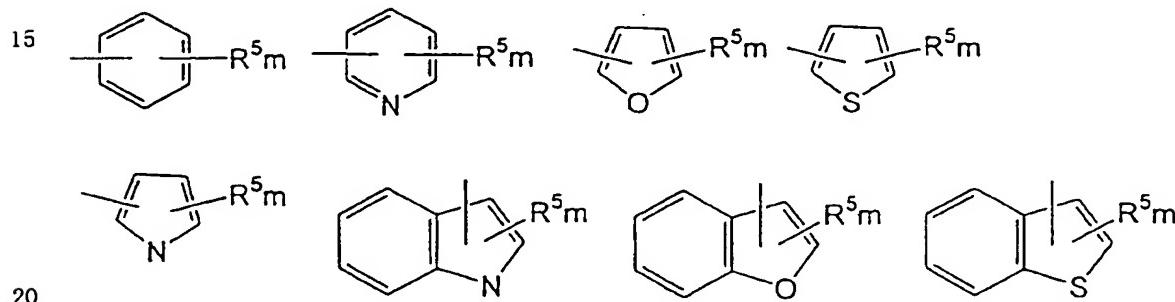
R<sup>3</sup>は、フェニル基、ナフチル基等のアリール基；または炭素数が3～8であり窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から任意に選ばれるヘテロ原子を1～3個含んでいるヘテロアリール基であり、これらは下記置換基R<sup>5</sup>で任意に置換されていてもよい。具体的には、



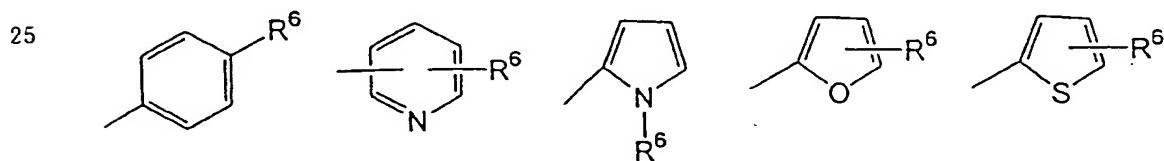
5



(式中 R<sup>5</sup> は、水素原子、水酸基、C 1～C 4 のアルキル基、C 1～C 8 のハロアルキル基、C 1～C 4 のアルコキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、C 1～C 4 のハロアルコキシ基、C 1～C 4 のアルキルチオ基、C 1～C 4 のアルキスルフィニル基、C 1～C 4 のアルキルスルホニル基、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を示し、m は 0、1、2 のうちいずれかである。) が挙げられる。このうち好ましくは、



(式中、R<sup>5</sup> 及び m は前述の通りである。) であり、更に好ましくは



(式中 R<sup>6</sup> は、水素原子、水酸基、C 1～C 2 のアルキル基、C 1～C 2 のアルコキシ基、C 1～C 2 のハロアルコキシ基、C 1

～C<sub>2</sub>のアルキルチオ基、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を示す。)である。

R<sub>5</sub>は水素原子；水酸基；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基；ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基、2、2、2-トリフルオロエチル基、2、2、2-トリクロロエチル基、3-クロロプロピル基、3-ブロモプロピル基、3、3、3-トリフルオロプロピル基、2、2、3、3-テトラフルオロプロピル基、2、2-ジクロロ-3、3、3-トリフルオロプロピル基、2、2-ジクロロ-3、3、3-トリフルオロプロピル基、1、3-ジフルオロー-2-プロピル基、1、1、1、3、3-ヘキサフルオロー-2-プロピル基、3、3、3-トリクロロプロピル基、4-クロロブチル基、4、4、4-トリフルオロブチル基、3、3、4、4、4-ペンタフルオロブチル基、5-クロロペンチル基、6、6、6-トリフルオロヘキシル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>の直鎖もしくは分岐鎖ハロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>の直鎖もしくは分岐鎖アルコキシ基；C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルコキシ基またはC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基で置換されていてもよいフェノキシ基；ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2-フルオロエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2、2、2-トリクロロエトキシ基、3-クロロプロポキシ基、3-ブロモプロポキシ基、3、3、3-トリフルオロプロポキシ基、2、2-テトラフルオロプロポキシ基、2、2、3、3、3-ペンタフルオロプロポキシ基、2、2-ジクロロ-3、3、3-トリフルオロプロポキシ基、2、2-ジクロロ-3、3、3-トリ

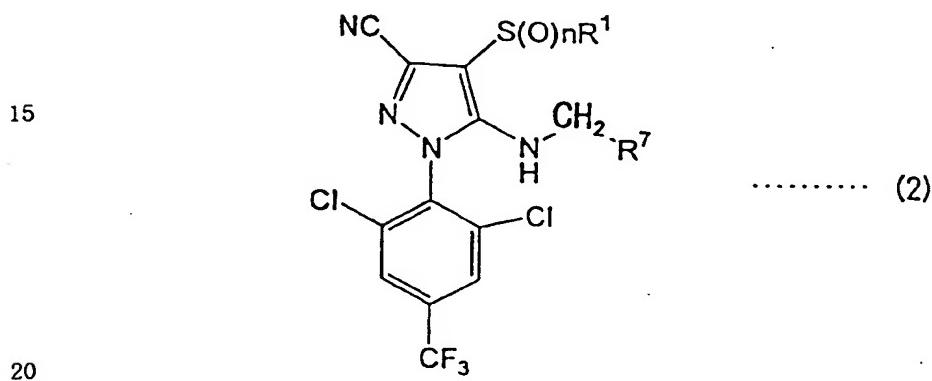
フルオロプロポキシ基、1、3-ジフルオロー-2-プロポキシ基、  
1、1、1、3、3、3-ヘキサフルオロー-2-プロポキシ基、  
3、3、3-トリクロロプロポキシ基、4-クロロブロトキシ基、  
4、4、4-トリフルオロブロトキシ基、3、3、4、4、4-ペ  
5 ンタフルオロブロトキシ基等のC1～C4の直鎖もしくは分岐鎖  
ハロアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピル  
チオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブチルチ  
オ基、sec-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基等のC1～C4  
の直鎖もしくは分岐鎖アルキルチオ基；メチルスルフィニル基、  
10 エチルスルフィニル基、n-プロピルスルフィニル基、イソプロ  
ピルスルフィニル基、n-ブチルスルフィニル基、イソブチルス  
ルフィニル基、sec-ブチルスルフィニル基、t-ブチルスル  
フィニル基等のC1～C4の直鎖もしくは分岐鎖アルキルスル  
フィニル基；メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、n-ブ  
15 ロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、n-ブチルス  
ルホニル基、イソブチルスルホニル基、sec-ブチルスルホニ  
ル基、t-ブチルスルホニル基等のC1～C4の直鎖もしくは分  
岐鎖アルキルスルホニル基；ハログン原子；ニトロ基またはシア  
ノ基を示す。このうち好ましくは、水素原子；水酸基；C1～C  
20 4の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基；C1～C4の直鎖もしくは分岐鎖ハロアル  
コキシ基；C1～C4の直鎖もしくは分岐鎖アルキルチオ基；ニ  
トロ基；またはシアノ基である。

R<sub>6</sub>は、水素原子；水酸基；メチル基またはエチル基；メトキ  
25 シ基またはエトキシ基；ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメ  
トキシ基、2-フルオロエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2、  
2、2-トリフルオロエトキシ基、2、2、2-トリクロロエト  
キシ基等のC1～C2のハロアルコキシ基；メチルチオ基、エチ  
30 ルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチル  
チオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、t-ブチル

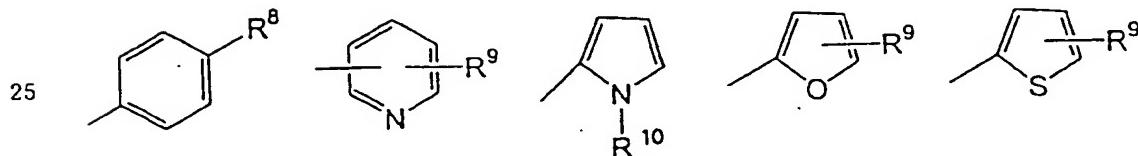
チオ基等のC 1～C 4の直鎖もしくは分岐鎖アルキルチオ基；ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を示す。

R<sup>4</sup>は水素原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等のC 1～C 4の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基；またはメチルカルボニル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、イソブチルカルボニル基、sec-ブチルカルボニル基、t-ブチルカルボニル基等のC 1～C 5の直鎖もしくは分岐鎖アシル基を示す。このうち好ましくは水素原子、C 1～C 4の直鎖アルキル基、又はC 1～C 4の直鎖アシル基である。

本願化合物の中で好ましいものとしては、下記一般式(2)

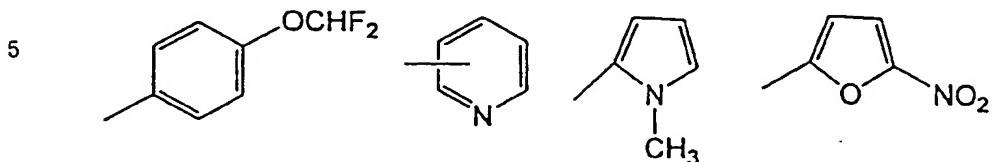


(上記式中R<sup>1</sup>及びnは前述の通りであり、R<sup>7</sup>は



であり、R<sup>8</sup>はC 1～C 2のアルコキシ基、C 1～C 2のハロアルコキシ基、C 1～C 2のアルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基であり、R<sup>9</sup>は水素原子、水酸基、C 1～C 2のアルコキシ

基、C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>のハロアルコキシ基またはニトロ基、R<sup>10</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>のアルキル基を示す。)で表されるものであり、特に好みしくは、R<sup>7</sup>が、



のものである。

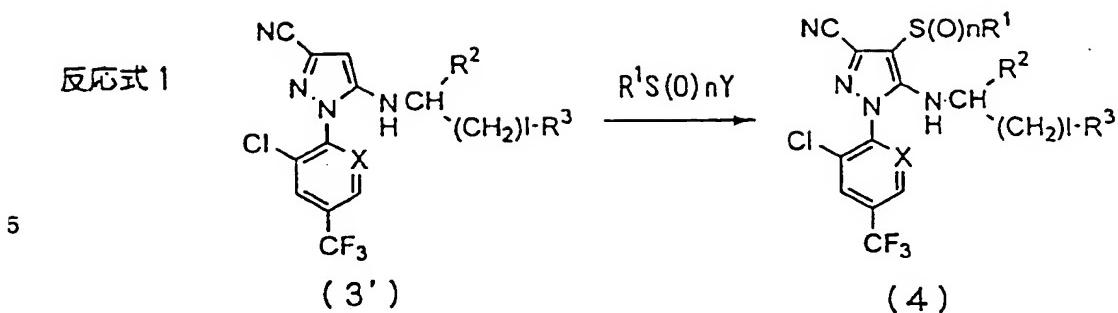
10 上記化合物の置換基R<sup>8</sup>としては、メトキシ基またはエトキシ基；ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2-フルオロエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2、2、2-トリフルオロエトキシ基、2、2、2-トリクロロエトキシ基等のC<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>のハロアルコキシ基；メチルチオ基またはエチルチオ基；ニトロ基；またはシアノ基を示す。

15 R<sup>9</sup>は水素原子；水酸基；メトキシ基またはエトキシ基；ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2-フルオロエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2、2、2-トリフルオロエトキシ基、2、2、2-トリクロロエトキシ基等のC<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>のハロアルコキシ基；またはニトロ基を示す。

20 R<sup>10</sup>はメチル基またはエチル基を示す。

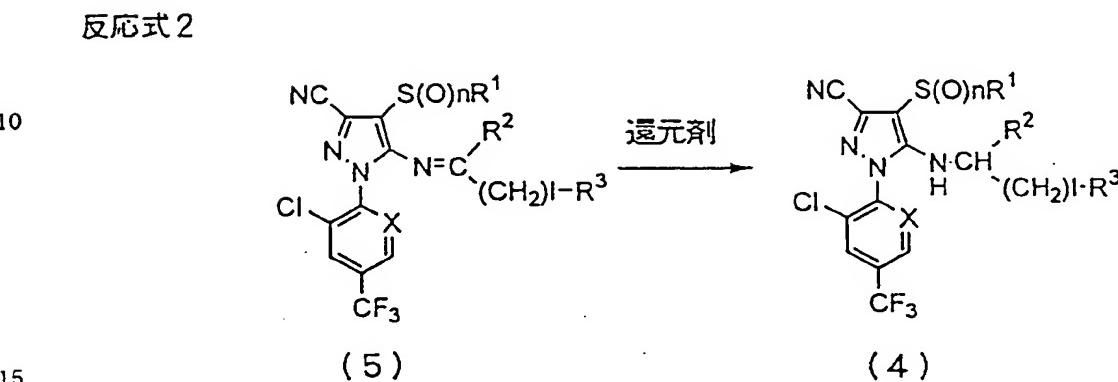
前記一般式(1)で表される本発明の化合物の製造方法としては、例えば下記反応式1～3を挙げることが出来る。

10

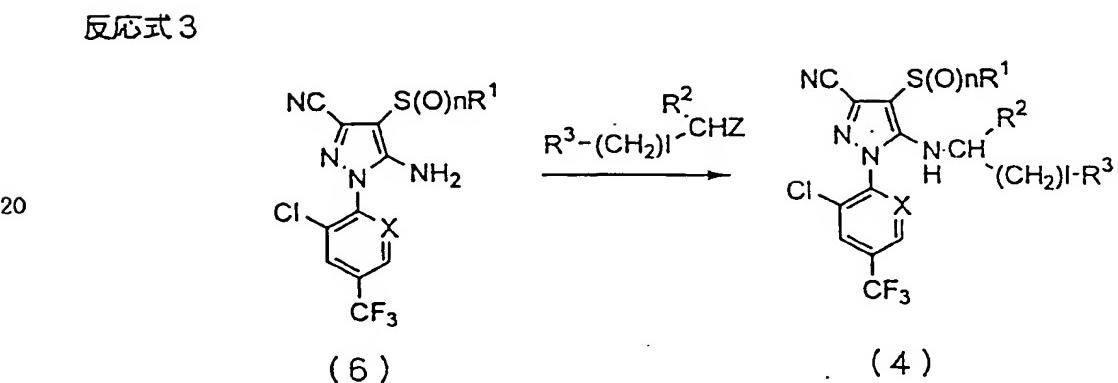


5

10



15



20

25

(上記式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、X、I及びnは前述の通りであり、Yはハロゲン原子、ヒドロキシル基又はその塩、あるいはジアルキルアミノ基であり、Zはハロゲン原子、水酸基等の脱離基を示す。)

30

反応式 1 の方法は、一般式 (3) の化合物を  $S(O)nR^1$  化することを特徴とする。

本反応においては、一般式 (3) の化合物と  $R^1S(O)n - Y$  (式中、Y 及び n は前述の通りである。) を溶媒中、所要により  
5 塩基の存在下で、0 ℃～150 ℃、好ましくは0 ℃～100 ℃にて反応を行う。

本反応の塩基としては、ジメチルアミン及びピリジン等のアミン化合物のトシレート又は塩酸塩、アルカリ金属の炭酸塩等、一般的に通常用いられる無機塩基が挙げられ、塩基の使用量としては、化合物 (3') に対して 0.5～2.0 モル当量、好ましくは 0.8～1.5 モル当量である。  
10

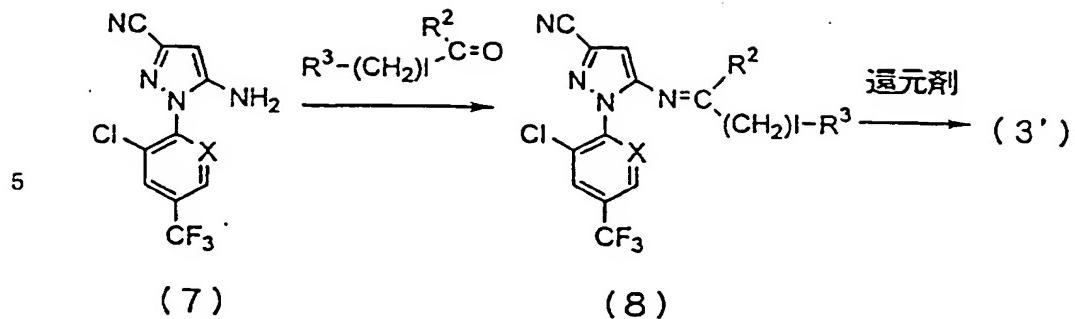
本反応に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の芳香族炭化水素；アセトンまたはメチルエチルケトン等のケトン類；クロロホルムまたは塩化メチレン等のハログン化炭化水素；テトラヒドロフランまたはN, N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒が挙げられる。  
15

また、窒素原子の R<sup>4</sup> 化反応は必要に応じて上記反応の前または後に行なうことが出来る。例えば、化合物 (3') またはそのアルカリ金属誘導体と  $R^4Z$  (式中、Z はハログン原子、水酸基等の脱離基を示す。) を溶媒中、塩基の存在下または不存在下で、0 ℃～150 ℃にて反応させることで、化合物 (3) を得ることが出来る。本反応における溶媒としては、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；クロロホルムまたは塩化メチレン等のハログン化炭化水素；テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。  
20  
25

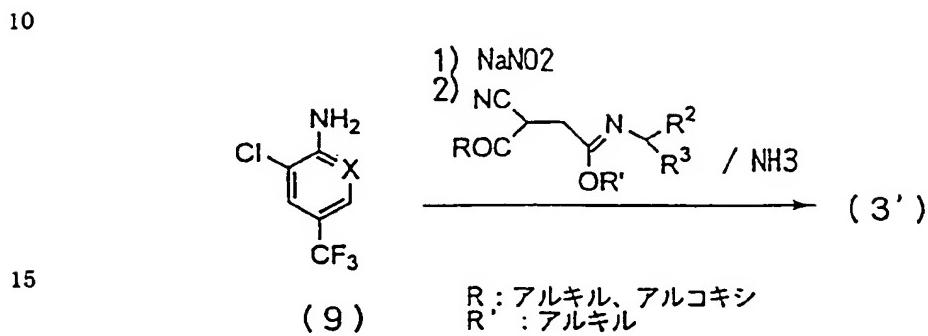
本反応における塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基またはアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。

尚、一般式 (3) で表される化合物は、例えば下記反応式 4～7  
30 に従って製造する事が出来る。

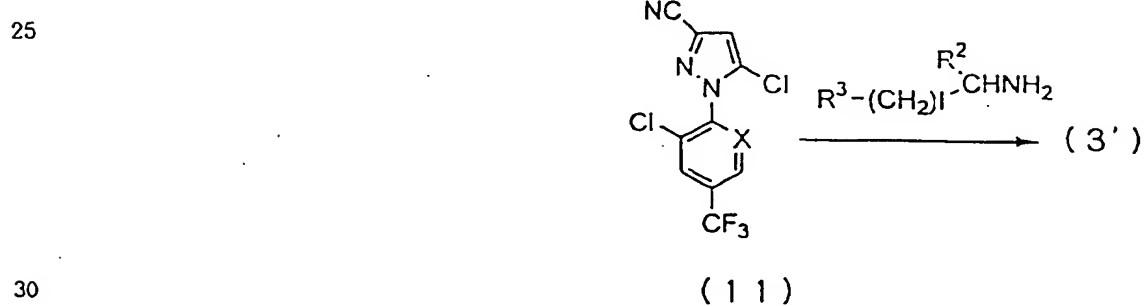
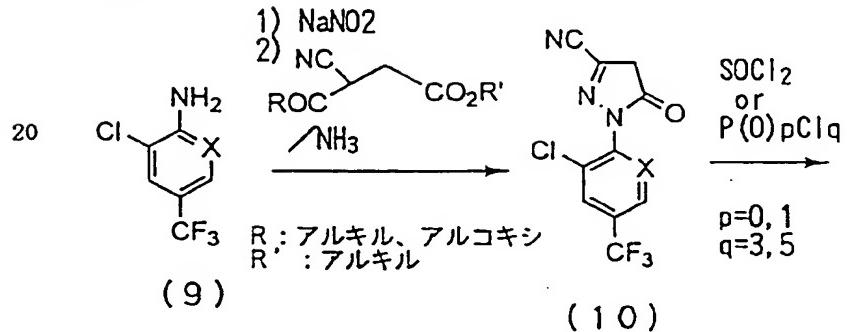
### 反應式 4

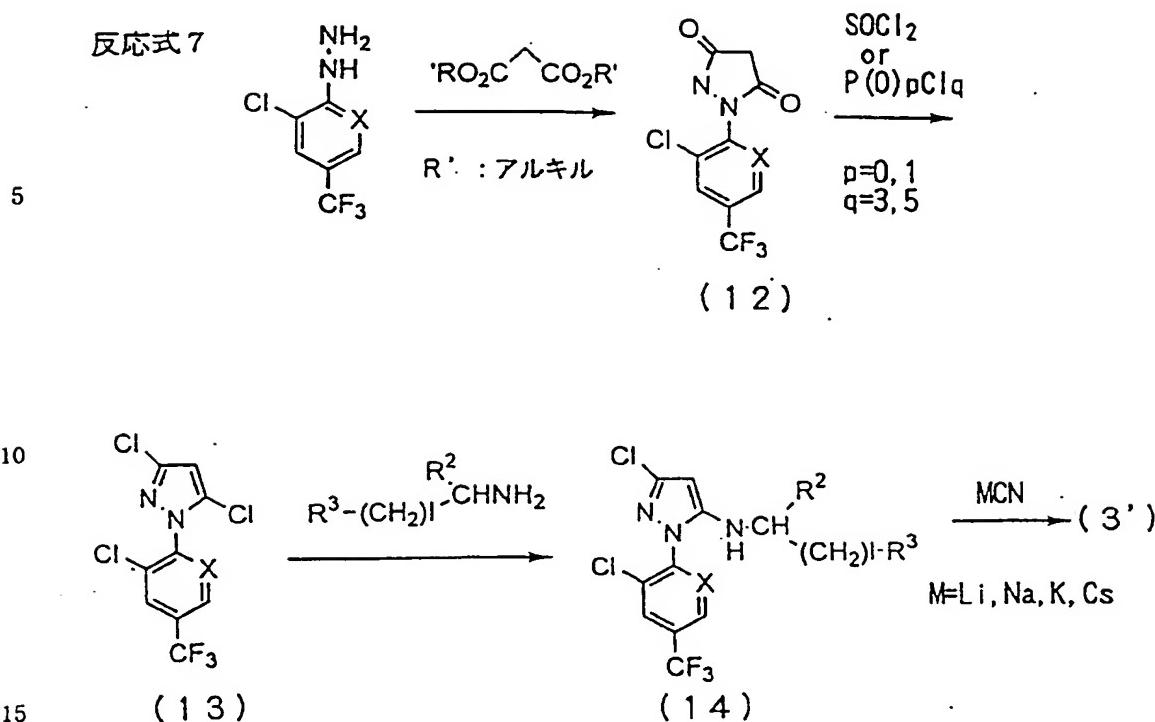


### 反应式 5



### 反应式 6





反応式2の方法は、一般式(5)の化合物を還元剤によって還元することを特徴とするものである。

20 本反応においては、一般式(5)の化合物に対して0.2~5.0モル当量、好ましくは0.25~2.0モル当量の還元剤を、溶媒の存在下又は不存在下で加え、-20~150℃、好ましくは0~120℃の温度で反応させることが出来る。

本反応における還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化シアノホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウムまたは水素化リチウムアルミニウム等を用いることが出来る。

本反応で用いられる溶媒としては、ジエチルエーテル、ジオキサンもしくはテトラヒドロフラン等のエーテル類；またはメタノール、エタノールもしくはプロパンノール等のアルコール類等の極性溶媒を用いることが出来る。

尚、一般式(5)で表される化合物は、例えば特開平5-148240に記載された方法によって製造する事が出来る。

反応式3の方法は、一般式(6)の化合物を(ヘト)アリールアルキル化することを特徴とするものである。(式中、Zはハロゲン原子、水酸基等の脱離基を示す。)

化合物(6)またはそのアルカリ金属誘導体とR<sup>3</sup>R<sup>2</sup>CH<sub>2</sub>(R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びZは前述の通りである。)を溶媒中、必要に応じて塩基の存在下、0℃～150℃にて反応し、得ることが出来る。本反応における溶媒としては、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；クロロホルムまたは塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

本反応における塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基またはアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。

一般式(1)で表される本発明の化合物は、農園芸用、衣食住関連または家畜・ペット用分野に於いて、節足動物(特にダニ類、昆虫類)、線虫類、蠕虫類もしくは原生動物などの有害生物防除剤として用いることが出来る。具体的には、セジロウンカ、トビイロウンカ、ヒメトビウンカ等のウンカ類、ツマグロヨコバイ、オオヨコバイ等のヨコバイ類、モモアカアブラムシ等のアブラムシ類等の半翅目；ハスモンヨトウ、ニカメイチュウ、コブノメイガ、コナガ等の鱗翅目；アズキゾウムシ等の鞘翅目；イエバエ、ネッタイシマカ、アカイエカ等の双翅目；直翅目の昆虫の卵および幼虫にて対して高い防除活性を有しているので、農園芸用の殺虫剤の有効成分として有用である。もっとも、本発明の化合物の防除対象となる昆虫は上記に例示したものに限定されることはない。

一般式(1)で表される本発明の化合物を農園芸用の殺虫剤として使用する場合には、単独でもよいが、当業界で汎用される農

薬補助剤を加えた組成物として用いるのが好ましい。農園芸用殺虫剤の剤型は特に限定されないが、例えば乳剤、水和剤、粉剤、フロアブル剤、細粒剤、粒剤、錠剤、油剤、噴霧剤、煙霧剤等の形態とすることが好適である。また、本発明の化合物の1種または2種以上を有効成分として配合することが出来る。

上記の農園芸用殺虫剤を製造するために用いられる農薬補助剤は、例えば、農園芸用の殺虫剤の効果の向上、安定化、分散性の向上等の目的で使用するものであり、具体的には、坦体（希釈剤）、展着剤、乳化剤、湿展剤、分散剤、崩壊剤等が挙げられる。

液体坦体としては、水、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メタノール、ブタノール、グリコール等のアルコール類；アセトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；メチルナフタレン；シクロヘキサン；動植物油；または脂肪酸等を挙げることが出来る。また、個体坦体としてはクレー、カオリン、タルク、珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、モンモリナイト、ベントナイト、長石、石英、アルミナ、鋸屑、ニトロセルロース、デンプン、アラビアゴム等を用いることが出来る。乳化剤、分散剤としては、通常の界面活性剤を使用することが出来、例えば、高級アルコール硫酸ナトリウム、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ラウリルベタイン等の陰イオン系界面活性剤；陽イオン系界面活性剤；非イオン系界面活性剤；または両性イオン系界面活性剤等を用いることが出来る。また、ポリオキシエチレンオニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル等の展着剤；ジアルキルスルホサクシネート等の湿展剤；カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の固着剤；リグニンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の崩壊剤を用いることが出来る。

本発明の農園芸用殺虫剤における有効成分の含有量は0.1～99.5%の範囲から選ばれ、製剤形態、施用方法等の種々の条件によ

り適宜決定すればよいが、例えば、粉剤では約0.5～20重量%程度、好ましくは1～10重量%程度、水和剤では約1～90重量%程度、好ましくは10～80重量%、乳剤では1～90重量%程度、好ましくは10～40重量%の有効成分を含有するように製造することが好適である。

例えば、乳剤の場合、有効成分である上記化合物に対して溶剤及び界面活性剤等を混合して原液の乳剤を製造することが出来、さらにこの原液を使用に際して所定濃度に希釈して施用することが出来る。水和剤の場合、有効成分の上記化合物、固体坦体及び界面活性剤等を混合して原液を製造し、さらにこの原液を使用に際して所定濃度に希釈して施用することが出来る。粉剤の場合、有効成分である上記化合物及び固体坦体等を混合してそのまま施用する事が出来、粒剤の場合には有効成分の上記化合物、固体坦体及び界面活性剤等を混合して造粒する事により製造し、そのまま施用することが出来る。もっとも、上記の各製剤形態の製造方法は上記のものに限定されることはなく、有効成分の種類や施用目的に応じて当業者が適宜選択することができるものである。

本発明の農園芸用殺虫剤には、有効成分である本発明の化合物以外に他の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、昆虫生育調整剤、肥料、土壤改良剤等の任意の有効成分を配合してもよい。

本発明の農園芸用殺虫剤の施用方法は、特に限定されるものではなく、茎葉散布、水面施用、土壤処理、種子処理等のいずれの方法でも施用する事が出来る。例えば、茎葉散布の場合、5～1000ppm、好ましくは10～500ppmの濃度範囲の溶液を10アール当たり100～200L程度の施用量で用いることが出来る。水面施用の場合の施用量は通常、有効成分が5～15%の粒剤では10アール当たり1～10Kgである。土壤処理の場合、5～1000ppmの濃度範囲の溶液を1m<sup>2</sup>当たり1～10L程度の施用量で用いることが出来る。種子処理の場合、種子重量1Kg当たり10～1000ppmの

濃度範囲の溶液を10~100m l程度施用処理することが出来る。

本発明の家畜、ペット用殺虫剤の施用方法は特に限定されるものではなく、ペットの首輪に塗布する方法、家畜等に散布する方法等のいずれの方法でも施用することが出来る。

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の範囲は以下の実施例に限定されることはない。

**実施例 1 (1-(2,6-シクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-5-(4-ヒドロメチルアミノ)ヒドラゾールの製造)**

1-(2,6-シクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-5-アミノヒドラゾール2.0g、ヒドロキシ-4-アルテニヒドロ2.0gとトルエン50mlの混合物にp-トルエンスルホン酸を加え、5時間加熱還流した。不溶物を除去後、溶媒を減圧留去し、残さをヘキサンと少量のクロロホルムで洗浄し、粗な1-(2,6-シクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-5-(4-ヒドロメチリデンイミノ)ヒドラゾール2.0gを得た。

融点 : 194~195°C

$^1\text{H}$ NMR(CDC13) : 6.87(1H, s), 7.57(2H, d), 7.79(2H, s), 8.69(1H, s), 8.76(2H, d)

1-(2,6-シクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-5-(4-ヒドロメチリデンイミノ)ヒドラゾール1.7gのメタノール20ml溶液に水素化ほう素ナトリウム0.3gを徐々に加えた。室温にて1時間攪拌後、氷を加えた後濃塩酸を徐々に加え、中和した。酢酸エチルを加え、抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、1-(2,6-シクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-5-(4-ヒドロメチルアミノ)ヒドラゾール1.5gを得た。

融点 : >300°C

$^1\text{H}$ NMR(CDC13) : 3.98(1H, t), 4.37(2H, d), 5.80(1H, s), 7.22(2H, d), 7.80(2H, s), 8.59(2H, d)

**実施例 2 (1-(2,6-シクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-4-トリフルオロメチルスルフェニル-5-(4-ヒドリシルメチルアミノ)ヒドラゾール(化合物No. 1)の製造)**

5 上記実施例1で得られた、1-(2,6-シクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-5-(4-ヒドリシルメチルアミノ)ヒドラゾール0.5gをジクロロメタン10ml中に懸濁し、塩化トリフルオロメチルスルフェニル0.2gのジクロロメタン10mlを一  
10 20℃にて滴下した。冷浴をはずし、3時間攪拌後、氷水を加え、抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記表1に記載の化合物(No. 1)0.4gを得た。上記化合物のNMRは以下の通りであった。

$^1\text{H}$ NMR(CDC13) : 4.51(2H, d), 4.65(1H, b), 7.05(2H, d), 7.70(2H, s), 8.53(2H, d)

15 **実施例3 (1-(2,6-シクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-4-トリフルオロメチルスルフェニル-5-(4-ヒドリシルメチルアミノ)ヒドラゾール(化合物No. 1)の製造)**  
20 1-(2,6-シクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-4-トリフルオロメチルスルフェニル-5-(4-ヒドリシルメチリテンイミノ)ヒドラゾール2.6gのメタノール15ml溶液に水素化ホウ素ナトリウム0.37gを徐々に加えた。室温にて3時間攪拌後、氷を加えた後濃塩酸を徐々に加え、中和した。酢酸エチルを加え、抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記表1に記載の化合物(No. 1)1.2gを得た。

25 **実施例4 (1-(2,6-シクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-4-トリフルオロメチルスルフェニル-5-[3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル]メチルアミノ)ヒドラゾール(化合物No. 2)の製造)**  
30 1-(2,6-シクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-3-シアノ-4-トリフルオロメチルスルフェニル-5-[3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル]メチリテンイミノ)ヒドラゾール2.8gのメタノール

15 ml 溶液に水素化ホウ素ナトリウム0.37gを徐々に加えた。室温にて3時間攪拌後、氷を加えた後濃塩酸を徐々に加え、中和した。酢酸エチルを加え、抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、下記表1に記載の化合物(No. 2)1.4gを得た。上記化合物のNMRは以下の通りであった。

1H-NMR(CDC13): 3.87(3H, s), 4.32(2H, m), 4.43(1H, b), 5.60(1H, bs), 6.62(2H, m), 6.83(1H, m), 7.73(2H, s)

#### 10 実施例5

実施例2～4の方法に準じて表1に記載の化合物を得た。

No. 3

1H-NMR(CDC13): 4.42(2H, d), 4.54(1H, bt), 7.12(2H, m), 7.29(3H, m), 7.68(2H, s)

15

No. 4

1H-NMR(CDC13): 2.32(3H, s), 4.36(2H, d), 4.47(1H, t), 7.01(2H, d), 7.10(2H, d), 7.67(2H, s)

20 No. 5

1H-NMR(CDC13): 1.30(9H, s), 4.38(2H, d), 4.50(1H, m), 7.05(2H, d), 7.32(2H, d), 7.69(2H, s)

No. 6

25 1H-NMR(CDC13): 4.31(2H, d), 4.38(1H, m), 4.83(1H, s), 6.75(2H, d), 7.01(2H, d), 7.71(2H, s)

No. 7

1H-NMR(CDC13): 3.79(3H, s), 4.34(2H, d), 4.43(1H, m), 6.8

2 (2H, d), 7.05 (2H, d), 7.70 (2H, s)

No. 8

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.32 (6H, d), 4.32 (2H, d), 4.40 (1H, m), 4.5  
5 1 (1H, m), 6.80 (2H, d), 7.02 (2H, d), 7.71 (1H, s)

No. 9

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.39 (2H, d), 4.45 (1H, b), 6.9-7.4 (9H, m),  
7.73 (2H, s)

10

No. 10

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.42 (2H, d), 4.48 (1H, m), 7.01 (4H, q), 7.1  
5 (2H, d), 7.60 (2H, d), 7.73 (2H, s)

15 No. 11

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.43 (2H, d), 4.50 (1H, bt), 6.25 6.48 6.76  
(1H, t), 7.05 (2H, d), 7.12 (2H, d), 7.70 (2H, s)

No. 12

20 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.44 (2H, d), 4.57 (1H, t), 7.15 (4H, s), 7.6  
9 (2H, s)

No. 13

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.35 (4H, m), 4.46 (1H, m), 6.87 (2H, d), 7.0  
25 9 (2H, d), 7.61 (2H, s)

No. 14

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.39 (2H, d), 4.49 (1H, t), 6.98 (2H, t), 7.1  
0 (2H, m), 7.70 (2H, s)

## No. 15

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.41 (2H, d), 4.52 (1H, b), 7.06 (2H, d), 7.27 (2H, d), 7.69 (2H, s)

5

## No. 16

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : (4.40, 2H, d), (4.54, 1H, m), (7.00, 2H, d), (7.42, 2H, d), (7.69, 2H, s)

10 No. 17

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.47 (2H, d), 4.54 (1H, m), 6.98 (1H, t), 7.09 (1H, t), 7.19 (1H, d), 7.27 (1H, m), 7.69 (2H, s)

## No. 18

15 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.49 (2H, d), 7.72 (1H, t), 7.23 (4H, m), 7.65 (2H, s)

## No. 19

20 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.52 (2H, d), 4.68 (1H, t), 7.24 (2H, d), 7.55 (2H, d), 7.66 (2H, s)

## No. 20

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 2.46 (3H, s), 4.37 (2H, d), 4.46 (1H, t), 7.04 (2H, d), 7.17 (2H, d), 7.70 (2H, s)

25

## No. 21

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 3.05 (3H, s), 4.71 (2H, d), 6.19 (1H, t), 7.41 (2H, d), 7.74 (2H, s), 7.88 (2H, d)

## No. 22

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 1.32 (6H, d), 4.32 (2H, d), 4.40 (1H, m), 4.51 (1H, m), 6.80 (2H, d), 7.02 (2H, d), 7.71 (1H, s)

## 5 No. 23

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.64 (3H, m), 7.33 (2H, d), 7.70 (2H, s), 8.16 (2H, d)

## No. 24

10 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.77 (2H<d), 5.01 (1H, m), 7.46 (2H, m), 7.61 (1H, m), 7.66 (2H, s), 8.01 (1H, d)

## No. 25

15 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.64 (2H, d), 6.35 (1H, t), 7.43 (2H, d), 7.54 (2H, m), 7.73 (2H, s)

## No. 26

20 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 1.44 (3H, t), 4.04 (2H, q), 4.30 (2H, d), 4.42 (1H, b), 5.65 (1H, s), 6.60 (2H, d), 6.82 (1H, d), 7.71 (2H, s)

20

## No. 27

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.47 (2H, d), 4.67 (1H, t), 7.21 (2H, s), 7.31 (1H, s), 7.68 (2H, s)

## 25 No. 28

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.43 (2H, d), 4.63 (1H, b), 6.98 (2H, d), 7.25 (1H, d), 7.70 (2H, s)

## No. 29

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.49 (2H, d), 4.60 (1H, m), 6.95 (3H, m), 7.72 (2H, s)

No. 30

5 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.66 (2H, d), 6.48 (1H, m), 7.37 (1H, dd), 7.49 (1H, d), 7.74 (2H, s), 7.76 (1H, d)

No. 31

10 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.31 (2H, d), 4.42 (1H, t), 5.95 (2H, s), 6.59 (2H, m), 6.71 (1H, d), 7.72 (2H, s)

No. 32

15 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.59 (2H, d), 4.63 (1H, m), 7.19 (1H, d), 7.49 (2H, m), 7.60 (3H, d), 7.77 (3H, m)

15

No. 33

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.05 (3H, s+b), 7.22 (1H, m), 7.48 (1H, d), 7.72 (2H, s), 8.42 (1H, s), 8.53 (1H, d)

20 No. 34

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.60 (2H, d), 6.11 (1H, b), 7.20 (2H, m), 7.67 (1H, t), 7.79 (2H, s), 8.40 (1H, d)

No. 35

25 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.65 (2H, d), 5.74 (1H, t), 7.03 (2H, d), 7.74 (2H, d), 7.77 (2H, s)

No. 36

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.54 (2H, d), 4.71 (1H, m), 6.98 (1H, d), 7.1

1 (1H, s), 7.73 (2H, s), 8.29 (2H, d)

No. 37

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.45 (1H, b), 4.53 (2H, d), 7.28 (1H, d), 7.4  
5 7 (1H, dd), 7.74 (2H, s), 8.20 (1H, d)

No. 38

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.87 (3H, s), 4.4-4.6 (3H, m), 7.11 (1H, s),  
7.25 (1H, d), 7.40 (2H, m), 8.17 (1H, d)

10

No. 39

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2.33 (3H, s), 4.58 (2H, d), 6.45 (1H, m), 6.9  
9 (1H, d), 7.05 (1H, d), 7.56 (1H, t), 7.81 (2H, s)

15 No. 40

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.623 (2H, d), 6.50 (1H, m), 7.12 (2H, s), 7.  
77 (2H, s)

No. 41

20 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.74 (2H, d), 6.09 (1H, m), 7.84 (2H, s), 7.9  
6 (1H, s), 8.65 (1H, s)

No. 42

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.44 (3H, s), 6.17 (1H, d), 6.29 (1H, d), 7.3  
25 1 (1H, d), 7.78 (2H, s)

No. 43

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.28 (1H, bm), 4.29 (2H, d), 6.22 (1H, d), 7.  
30 (1H, s), 7.37 (1H, d), 7.77 (2H, s)

## No. 44

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 2.21(3H, s), 4.36(3H, bs), 5.87(1H, s), 6.04(1H, d), 7.78(2H, s)

5

## No. 45

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.36(1H, m), 4.44(2H, d), 6.17(1H, d), 6.22(1H, d), 7.80(2H, s)

10 No. 46

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.38(1H, b), 4.45(2H, d), 6.23(1H, s), 7.31(1H, s), 7.79(2H, s)

## No. 47

15 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.58(1H, m), 4.66(2H, d), 6.47(1H, d), 7.22(1H, d), 7.82(2H, s)

## No. 48

20 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.42(1H, m), 4.63(2H, d), 6.88(1H, d), 6.93(1H, t), 7.24(1H, m), 7.75(2H, s)

## No. 49

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.44(3H, b), 6.83(1H, d), 7.07(1H, m), 7.28(1H, dd), 7.73(2H, s)

25

## No. 50

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 2.43(3H, s), 4.35(1H, m), 4.52(2H, d), 6.55(1H, d), 6.65(1H, d), 7.76(2H, s)

No. 51

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 3.84 (3H, s), 4.29 (1H, m), 4.45 (2H, d), 5.17 (1H, d), 6.50 (1H, d), 7.77 (2H, s)

5 No. 52

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.38 (1H, t), 4.57 (2H, d), 6.64 (1H, d), 6.87 (1H, d), 7.77 (2H, s)

No. 53

10 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.54 (1H, t), 4.73 (2H, d), 6.85 (1H, d), 7.76 (1H, d), 7.79 (2H, s)

No. 54

15 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.83 (2H, d), 5.17 (1H, t), 7.30 (1H, d), 7.66 (1H, d), 7.76 (2H, s)

No. 55

20 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 2.27 (3H, s), 2.61 (3H, s), 4.59 (2H, d), 4.97 (1H, b), 7.78 (2H, s)

20

No. 56

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 1.53 (3H, m), 4.28 (1H, t), 4.54 (2H, d), 5.52 (1H, m), 6.91 (1H, s), 7.79 (2H, s)

25 No. 57

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 3.51 (3H, s), 4.01 (1H, t), 4.47 (2H, d), 6.05 (2H, m), 6.63 (1H, t), 7.78 (2H, s)

No. 58

1 H—NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.19 (3H, t), 2.57 (2H, q), 3.68 (3H, s), 4.0  
9 (1H, m), 4.50 (2H, d), 5.94 (1H, s), 7.80 (2H, s)

## No. 59

5 1 H—NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.34 (1H, t), 4.58 (2H, d), 7.12 (2H, m), 7.2  
2 (1H, d), 7.38 (2H, m), 7.66 (2H, s). 8.14 (1H, b)

## No. 60

10 1 H—NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.75 (3H, s), 4.33 (1H, m), 4.56 (2H, d), 6.9  
6 (1H, s), 7.12 (1H, t), 7.26 (2H, m), 7.37 (1H, d), 7.65 (2H, s)

## No. 61

15 1 H—NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.81 (3H, s), 4.30 (1H, t), 4.56 (2H, d), 6.8  
4 (1H, s), 6.89 (1H, dd), 7.09 (1H, d), 7.27 (1H, d), 7.69 (2H, s),  
8.03 (1H, b)

## No. 62

20 1 H—NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.11 (2H, m), 6.45 (1H, b), 6.48 (1H, t), 6.9  
8 (4H, q), 7.58 (1H, s), 7.63 (1H, s)

20

## No. 63

1 H—NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.61 (2H, m), 6.58 (1H, t), 7.4—7.65 (5H, m),  
7.94 (1H, d)

25 No. 64

1 H—NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.83 (3H, s), 4.01 (2H, d), 5.58 (1H, s), 6.3  
0 (1H, m), 6.40 (1H, d), 6.55 (1H, s), 6.75 (1H, d), 7.63 (1H, s),  
7.68 (1H, s)

## No. 65

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.17 (2H, d), 6.62 (1H, m), 6.89 (2H, d), 7.54 (1H, s), 7.61 (1H, s), 8.47 (2H, d)

## 5 No. 66

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.16 (2H, d), 6.41 (1H, m), 7.19 (1H, m), 7.38 (1H, d), 7.61 (1H, s), 7.67 (1H, s), 8.23 (1H, s), 8.52 (1H, d)

## No. 67

10 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.34 (2H, d), 7.00 (1H, b), 7.17 (2H, m), 7.65 (1H, m), 7.71 (1H, s), 7.74 (1H, s), 8.38 (1H, d)

## No. 68

15 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.30 (2H, d), 6.21 (1H, t), 6.74 (1H, d), 6.88 (1H, t), 7.21 (1H, d), 7.70 (2H, d)

## No. 69

20 1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.49 (2H, d), 4.73 (1H, t), 7.04 (2H, d), 7.69 (2H, s), 8.51 (2H, m)

20

## No. 70

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.50 (2H, d), 4.73 (1H, m), 7.04 (2H, d), 7.69 (2H, s), 8.52 (2H, d)

## 25 No. 71

1 H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.50 (2H, d), 4.75 (1H, t), 7.04 (2H, d), 7.69 (2H, s), 8.52 (2H, d)

## No. 72

1 H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 2.25 (3H, s), 4.31 (1H, b), 4.37 (2H, d), 7.14 (2H, m), 7.29 (3H, m), 7.67 (2H, s)

No. 73

5 1 H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 2.24 (3H, s), 4.40 (1H, m), 4.51 (2H, d), 7.10 (2H, d), 7.70 (2H, s), 8.52 (2H, d)

No. 74

10 1 H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 1.24 (3H, t), 2.66 (2H, q), 4.45 (2H, d), 4.54 (1H, t), 7.06 (2H, d), 7.66 (2H, s), 8.49 (2H, d)

No. 75

15 1 H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 1.28 (6H, d), 3.13 (1H, m), 4.39 (2H, d), 4.64 (1H, t), 7.04 (2H, d), 7.64 (2H, s), 8.47 (2H, d)

15

No. 76

20 1 H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 3.87 (3H, s), 4.24 (2H, s), 6.87 (2H, d), 7.73 (2H, s), 8.48 (2H, d)

20 No. 77

1 H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 2.25 (3H, s), 4.17 (1H, d), 5.16 (1H, d), 6.72 (2H, d), 7.26 (1H, s), 7.71 (1H, s), 8.33 (2H, d)

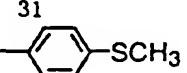
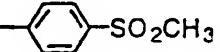
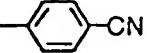
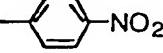
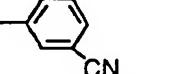
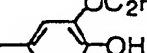
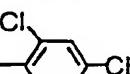
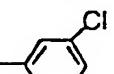
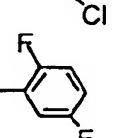
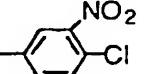
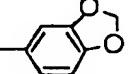
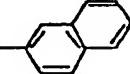
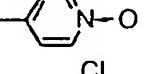
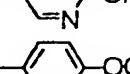
No. 78

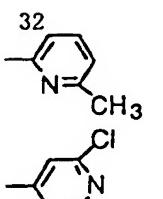
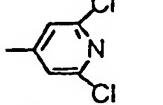
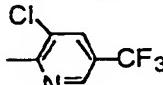
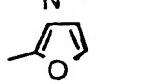
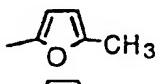
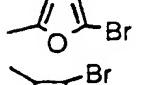
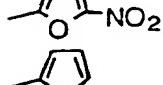
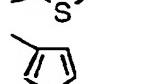
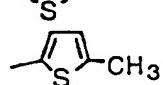
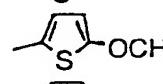
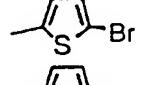
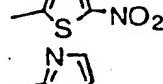
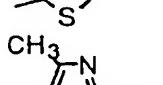
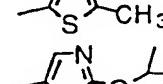
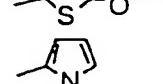
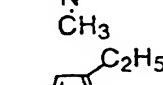
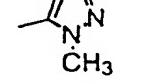
25 1 H - NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.61 (2H, d), 4.67 (1H, m), 7.49 (2H, m), 7.70 (2H, s), 8.00 (1H, s), 8.13 (1H, m)

表 1

 $X = CCl_3, R^2 = H$ 

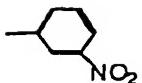
化合物No.	$S(O)nR^1$	$R^3$	$R^4$	m.p.(°C)
1	$SCF_3$		H	148-150
2	$SCF_3$		H	143-145
3	$SCF_3$		H	152-154
4	$SCF_3$		H	175
5	$SCF_3$		H	136-137
6	$SCF_3$		H	180-182
7	$SCF_3$		H	124-126
8	$SCF_3$		H	150-151
9	$SCF_3$		H	167-168
10	$SCF_3$		H	139-141
11	$SCF_3$		H	122-124
12	$SCF_3$		H	141-143
13	$SCF_3$		H	153-154
14	$SCF_3$		H	164
15	$SCF_3$		H	158-160
16	$SCF_3$		H	157-159
17	$SCF_3$		H	140-141
18	$SCF_3$		H	168-169
19	$SCF_3$		H	158-159

		31		
20	SCF <sub>3</sub>		H	157-159
21	SCF <sub>3</sub>		H	216-217
22	SCF <sub>3</sub>		H	174-175
23	SCF <sub>3</sub>		H	169-171
24	SCF <sub>3</sub>		H	157-158
25	SCF <sub>3</sub>		H	226-228
26	SCF <sub>3</sub>		H	125-127
27	SCF <sub>3</sub>		H	197-198
28	SCF <sub>3</sub>		H	174-176
29	SCF <sub>3</sub>		H	156-158
30	SCF <sub>3</sub>		H	236-237
31	SCF <sub>3</sub>		H	141-143
32	SCF <sub>3</sub>		H	159-160
33	SCF <sub>3</sub>		H	148-149
34	SCF <sub>3</sub>		H	131-133
35	SCF <sub>3</sub>		H	191-193
36	SCF <sub>3</sub>		H	181-182
37	SCF <sub>3</sub>		H	129-131
38	SCF <sub>3</sub>		H	143-145

39	$\text{SCF}_3$		H	117-119
40	$\text{SCF}_3$		H	216-218
41	$\text{SCF}_3$		H	121-123
42	$\text{SCF}_3$		H	144-145
43	$\text{SCF}_3$		H	152-154
44	$\text{SCF}_3$		H	131-133
45	$\text{SCF}_3$		H	141-142
46	$\text{SCF}_3$		H	157-159
47	$\text{SCF}_3$		H	154-156
48	$\text{SCF}_3$		H	171-172
49	$\text{SCF}_3$		H	169-171
50	$\text{SCF}_3$		H	173-175
51	$\text{SCF}_3$		H	152-153
52	$\text{SCF}_3$		H	160-161
53	$\text{SCF}_3$		H	177-179
54	$\text{SCF}_3$		H	148-149
55	$\text{SCF}_3$		H	201-203
56	$\text{SCF}_3$		H	181-182
57	$\text{SCF}_3$		H	120-121
58	$\text{SCF}_3$		H	179-180

59	$\text{SCF}_3$		H	183-185
60	$\text{SCF}_3$		H	167-169
61	$\text{SCF}_3$		H	160-162
62	$\text{S(O)CF}_3$		H	133-134
63	$\text{S(O)CF}_3$		H	146-148
64	$\text{S(O)CF}_3$		H	182-183
65	$\text{S(O)CF}_3$		H	88-90
66	$\text{S(O)CF}_3$		H	165-167
67	$\text{S(O)CF}_3$		H	179-181
68	$\text{S(O)CF}_3$		H	179-181
69	$\text{SCF}_2\text{CF}_3$		H	191-193
70	$\text{SCF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$		H	133-134
71	$\text{SCF}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$		H	127-129
72	$\text{SCH}_3$		H	127-128
73	$\text{SCH}_3$		H	118-120
74	$\text{SC}_2\text{H}_5$		H	139-140
75	$\text{SC}_3\text{H}_7$		H	140-142
76	$\text{SCF}_3$		$\text{CH}_3$	114-115
77	$\text{SCF}_3$		$\text{COCH}_3$	184-186

78       $\text{SCF}_3$



H      206-208

5      以下、本発明の化合物を有効成分として含む農園芸用殺虫剤の  
製剤例、試験例を示すが、本発明化合物の使用形態は下記のもの  
に限定されることはない。

#### 製剤例 1 (水和剤)

10     本発明の化合物 20 重量部、カープレックス #80 (ホワイト  
カーボン、塩野義製薬株式会社、商品名) 20 重量部、S T カオ  
リンクレー (カオリナイト、土屋カオリン社、商品名) 5 2 重量  
部、ソルポール 9047K (アニオン性界面活性剤、東邦化学株  
式会社、商品名) 5 重量部、ルノックス P 65 L (アニオン性界  
面活性剤、東邦化学株式会社、商品名) 3 重量部を配合し、均一  
15     面混合粉碎して、有効成分 20 重量% の水和剤を得た。

#### 製剤例 2 (粉剤)

20     本発明の化合物 2 重量部、クレー (日本タルク社製) 9 3 重量  
部、カープレックス #80 (ホワイトカーボン、塩野義製薬株式  
会社、商品名) 5 重量部を均一に混合粉碎して、有効成分 2 重量%  
の粉剤を製造した。

#### 製剤例 3 (乳剤)

25     本発明の化合物 20 重量部をキシレン 3 5 重量部及びジメチ  
ルホルムアミド 3 0 重量部からなる混合溶媒に溶解し、これにソ  
ルポール 3005X (非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活  
性剤の混合物、東邦化学株式会社、商品名) 1 5 重量部を加えて、  
有効成分 20 重量% の乳剤を得た。

## 製剤例 4 (フロアブル剤)

本発明の化合物 30 重量部、ソルポール 9047K 5 重量部、ソルボンT-20 (非イオン性界面活性剤、東邦化学株式会社、商品名) 3 重量部、エチレングリコール 8 重量部および水 44 重量部をダイノミル (シンマルエンタープライゼス社製) で混合粉碎し、このスラリー状混合物に 1 重量% キサンタンガム (天然高分子) 水溶液 10 重量部を加え、良く混合粉碎して、有効成分 20 重量% のフロアブル剤を得た。

## 10 試験例 1 : トビイロウンカの幼虫に対する殺虫効果

ガラス円筒 (内径 3 cm X 長さ 17 cm) に稻の芽だし苗をセットし、トビイロウンカ 4 令 幼虫を 5 頭放虫した。製剤例 3 の処方に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釈液 0.5 ml を上記のガラス円筒に散布塔 (みずほ理化製) を用いて散布した (1 濃度、2 反復)。25°C の恒温室内に保持し、処理 5 日後に幼虫の生死及び苦悶を調査し、苦悶虫を 1 / 2 頭死として殺虫率 (%) を求めた。結果を表 2 に示す (表中の化合物番号は表 1 に対応している)。

20

表 2

	<u>化合物 N o .</u>	<u>濃度 (ppm)</u>	<u>殺虫率 (%)</u>
25	1	5 0 0	1 0 0
	2	5 0 0	1 0 0
	3	5 0 0	1 0 0
	4	5 0 0	1 0 0
	5	5 0 0	1 0 0
	6	5 0 0	1 0 0
	7	5 0 0	1 0 0
	8	5 0 0	1 0 0

30

	1 1	5 0 0	1 0 0
	1 2	5 0 0	1 0 0
	1 3	5 0 0	1 0 0
	1 4	5 0 0	1 0 0
5	1 5	5 0 0	1 0 0
	1 6	5 0 0	1 0 0
	1 7	5 0 0	1 0 0
	1 8	5 0 0	1 0 0
	1 9	5 0 0	1 0 0
	2 0	5 0 0	1 0 0
10	2 2	5 0 0	1 0 0
	2 3	5 0 0	1 0 0
	2 4	5 0 0	1 0 0
	2 5	5 0 0	1 0 0
	2 6	5 0 0	1 0 0
15	2 7	5 0 0	1 0 0
	2 8	5 0 0	1 0 0
	2 9	5 0 0	1 0 0
	3 0	5 0 0	1 0 0
	3 1	5 0 0	1 0 0
20	3 2	5 0 0	1 0 0
	3 3	5 0 0	1 0 0
	3 4	5 0 0	1 0 0
	3 5	5 0 0	1 0 0
	3 6	5 0 0	1 0 0
25	3 7	5 0 0	1 0 0
	3 9	5 0 0	1 0 0
	4 0	5 0 0	1 0 0
	4 1	5 0 0	1 0 0
30	4 2	5 0 0	1 0 0

	4 3	5 0 0	1 0 0
	4 4	5 0 0	1 0 0
	4 5	5 0 0	1 0 0
	4 6	5 0 0	1 0 0
5	4 7	5 0 0	1 0 0
	4 8	5 0 0	1 0 0
	4 9	5 0 0	1 0 0
	5 0	5 0 0	1 0 0
	5 1	5 0 0	1 0 0
	5 2	5 0 0	1 0 0
10	5 4	5 0 0	1 0 0
	5 7	5 0 0	1 0 0
	5 8	5 0 0	1 0 0
	5 9	5 0 0	1 0 0
	6 0	5 0 0	1 0 0
15	6 2	5 0 0	1 0 0
	6 4	5 0 0	1 0 0
	6 5	5 0 0	1 0 0
	6 6	5 0 0	1 0 0
	6 7	5 0 0	1 0 0
20	6 9	5 0 0	1 0 0
	7 3	5 0 0	1 0 0
	7 4	5 0 0	1 0 0
	7 5	5 0 0	1 0 0

25

### 試験例 2 : コナガの幼虫に対する殺虫効果

製剤例 1 の処方に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釀液中に、キャベツ切葉（直径 6 cm）を 1 分間浸漬した。

浸漬後風乾しプラスチックカップ（内径 7 cm）にいれ、このカップ内にコナガの 3 令幼虫を 5 頭放虫した（1 濃度、2 反復）。2

30

5℃の恒温室内に保持し、放虫4日後に幼虫の生死及び苦悶を調査し、苦悶虫を1/2頭死として殺虫率(%)を求めた。結果を表3に示す(以下の表中、化合物番号は表1に対応している)。

5

表3

	<u>化合物No.</u>	<u>濃度(ppm)</u>	<u>殺虫率(%)</u>
10	1	500	100
	2	500	100
	3	500	100
	4	500	100
	6	500	100
	7	500	100
	8	500	100
	11	500	100
15	12	500	100
	13	500	100
	14	500	100
	15	500	100
	16	500	100
	17	500	100
20	18	500	100
	19	500	100
	20	500	100
	21	500	100
	22	500	100
	23	500	100
25	24	500	100
	25	500	100
	26	500	100
	27	500	100
30			

	2 8	5 0 0	1 0 0
	2 9	5 0 0	1 0 0
	3 0	5 0 0	1 0 0
	3 1	5 0 0	1 0 0
5	3 2	5 0 0	1 0 0
	3 3	5 0 0	1 0 0
	3 4	5 0 0	1 0 0
	3 5	5 0 0	1 0 0
	3 6	5 0 0	1 0 0
	3 7	5 0 0	1 0 0
10	3 9	5 0 0	1 0 0
	4 0	5 0 0	1 0 0
	4 1	5 0 0	1 0 0
	4 2	5 0 0	1 0 0
	4 3	5 0 0	1 0 0
	4 4	5 0 0	1 0 0
15	4 5	5 0 0	1 0 0
	4 6	5 0 0	1 0 0
	4 7	5 0 0	1 0 0
	4 8	5 0 0	1 0 0
	4 9	5 0 0	1 0 0
	5 0	5 0 0	1 0 0
20	5 1	5 0 0	1 0 0
	5 2	5 0 0	1 0 0
	5 4	5 0 0	1 0 0
	5 7	5 0 0	1 0 0
	5 8	5 0 0	1 0 0
	5 9	5 0 0	1 0 0
25	6 0	5 0 0	1 0 0
	6 2	5 0 0	1 0 0
30			

	6 4	5 0 0	1 0 0
	6 5	5 0 0	1 0 0
	6 6	5 0 0	1 0 0
	6 7	5 0 0	1 0 0
5	6 9	5 0 0	1 0 0
	7 0	5 0 0	1 0 0
	7 3	5 0 0	1 0 0
	7 4	5 0 0	1 0 0
	7 5	5 0 0	1 0 0

10

## 試験例 3：ハスモンヨトウの幼虫に対する殺虫効果

製剤例 1 の処方に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釀液中に、キャベツ切葉（直径 6 cm）を 1 分間浸漬した。浸漬後風乾しプラスチックカップ（内径 7 cm）にいれ、このカップ内にハスモンヨトウの 3 令幼虫を 5 頭放虫した（1 濃度、2 反復）。25℃の恒温室内に保持し、放虫 5 日後に幼虫の生死及び苦悶を調査し、苦悶虫を 1 / 2 頭死として殺虫率（%）を求めた。結果を表 4 に示す（以下の表中、化合物番号は表 1 に対応している）。

20

表 4

	<u>化合物 N o .</u>	<u>濃度 (ppm)</u>	<u>殺虫率 (%)</u>
25	1	5 0 0	1 0 0
	2	5 0 0	1 0 0
	3	5 0 0	1 0 0
	7	5 0 0	1 0 0
	1 1	5 0 0	1 0 0
	1 5	5 0 0	1 0 0
	1 6	5 0 0	1 0 0
30	1 7	5 0 0	1 0 0

	1 8	5 0 0	1 0 0
	2 0	5 0 0	1 0 0
	2 2	5 0 0	1 0 0
	2 3	5 0 0	1 0 0
5	2 4	5 0 0	1 0 0
	2 8	5 0 0	1 0 0
	2 9	5 0 0	1 0 0
	3 3	5 0 0	1 0 0
	3 4	5 0 0	1 0 0
	10 3 5	5 0 0	1 0 0
	3 6	5 0 0	1 0 0
	3 7	5 0 0	1 0 0
	3 9	5 0 0	1 0 0
	4 0	5 0 0	1 0 0
15	4 2	5 0 0	1 0 0
	4 3	5 0 0	1 0 0
	4 4	5 0 0	1 0 0
	4 5	5 0 0	1 0 0
	4 6	5 0 0	1 0 0
20	4 7	5 0 0	1 0 0
	4 8	5 0 0	1 0 0
	4 9	5 0 0	1 0 0
	5 1	5 0 0	1 0 0
	5 4	5 0 0	1 0 0
25	5 7	5 0 0	1 0 0
	5 9	5 0 0	1 0 0
	6 0	5 0 0	1 0 0
	6 2	5 0 0	1 0 0
	6 5	5 0 0	1 0 0
30	6 6	5 0 0	1 0 0

6 7	5 0 0	1 0 0
6 8	5 0 0	1 0 0
6 9	5 0 0	1 0 0

## 5 試験例 4 : アズキゾウムシの成虫に対する殺虫効果

ガラス円筒（内径 3 cm × 長さ 15 cm）にあずき豆 2 個し、アズキゾウムシ成虫を 10 頭 放虫した。製剤例 3 の処方に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釈液 0.3 ml を上記のガラス円筒に散布塔（みずほ理化製）を用いて散布した（1 濃度、2 反復）。25 °C の恒温室内に保持し、処理 4 日後に幼虫の生死及び苦悶を調査し、苦悶虫を 1 / 2 頭死として殺虫率（%）を求めた。結果を表 5 に示す（表中の化合物番号は表 1 に対応している）。

15

表 5

	<u>化合物 N o .</u>	<u>濃度 (ppm)</u>	<u>殺虫率 (%)</u>
20	1	5 0 0	1 0 0
	2	5 0 0	1 0 0
	3	5 0 0	1 0 0
	4	5 0 0	1 0 0
	5	5 0 0	1 0 0
	6	5 0 0	1 0 0
	7	5 0 0	1 0 0
	8	5 0 0	1 0 0
	9	5 0 0	1 0 0
	1 0	5 0 0	1 0 0
25	1 1	5 0 0	1 0 0
	1 2	5 0 0	1 0 0
	1 3	5 0 0	1 0 0
	1 4	5 0 0	1 0 0

	1 5	5 0 0	1 0 0
	1 6	5 0 0	1 0 0
	1 7	5 0 0	1 0 0
	1 8	5 0 0	1 0 0
5	1 9	5 0 0	1 0 0
	2 0	5 0 0	1 0 0
	2 1	5 0 0	1 0 0
	2 2	5 0 0	1 0 0
	2 3	5 0 0	1 0 0
10	2 4	5 0 0	1 0 0
	2 5	5 0 0	1 0 0
	2 6	5 0 0	1 0 0
	2 7	5 0 0	1 0 0
	2 8	5 0 0	1 0 0
15	2 9	5 0 0	1 0 0
	3 0	5 0 0	1 0 0
	3 1	5 0 0	1 0 0
	3 2	5 0 0	1 0 0
	3 3	5 0 0	1 0 0
20	3 4	5 0 0	1 0 0
	3 5	5 0 0	1 0 0
	3 6	5 0 0	1 0 0
	3 7	5 0 0	1 0 0
	3 9	5 0 0	1 0 0
25	4 0	5 0 0	1 0 0
	4 1	5 0 0	1 0 0
	4 2	5 0 0	1 0 0
	4 3	5 0 0	1 0 0
	4 4	5 0 0	1 0 0
30	4 5	5 0 0	1 0 0

	4 6	5 0 0	1 0 0
	4 7	5 0 0	1 0 0
	4 8	5 0 0	1 0 0
	4 9	5 0 0	1 0 0
5	5 0	5 0 0	1 0 0
	5 1	5 0 0	1 0 0
	5 2	5 0 0	1 0 0
	5 4	5 0 0	1 0 0
	5 7	5 0 0	1 0 0
	5 8	5 0 0	1 0 0
10	5 9	5 0 0	1 0 0
	6 0	5 0 0	1 0 0
	6 2	5 0 0	1 0 0
	6 4	5 0 0	1 0 0
15	6 5	5 0 0	1 0 0
	6 6	5 0 0	1 0 0
	6 7	5 0 0	1 0 0
	6 9	5 0 0	1 0 0
	7 3	5 0 0	1 0 0
20	7 4	5 0 0	1 0 0

#### 試験例 5：モモアカアブラムシの幼虫に対する殺虫効果

水を入れたスクリューピン（容量：10ml）に、だいこん葉の葉柄部を挿し、モモアカアブラムシを1葉当たり5～6頭接種した。

接種後、ガラス円筒（径：3.5cm、高さ：15cm、メッシュの蓋付き）に入れ、3日間25℃の恒温室内でアブラムシを増殖させた。だいこん葉上のアブラムシ成虫を除去した後、葉を製剤例3の処方に従って製造した本発明の農園芸用殺虫剤の水希釀液に浸漬処理（約5秒間）し、ガラス円筒内に戻した（1濃度、2反復）。25℃の恒温室内に保持し、処理後4日目にだいこん葉上

のアブラムシ数を調査し、その結果に基づき殺虫率(%)を求めた。結果を表6に示す(表中の化合物番号は表1に対応している)。

5

表 6

	<u>化 合 物 N o .</u>	<u>濃 度 (ppm)</u>	<u>殺 虫 率 (%)</u>
	1	5 0 0	1 0 0
	2	5 0 0	1 0 0
	1 1	5 0 0	1 0 0
10	2 4	5 0 0	1 0 0
	4 2	5 0 0	1 0 0
	4 7	5 0 0	1 0 0
	5 7	5 0 0	1 0 0
	6 5	5 0 0	1 0 0
15	7 3	5 0 0	1 0 0

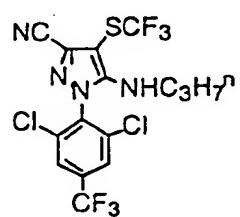
## 試験例6：低濃度試験

本発明化合物No.2、57を、対照化合物として特開昭63-316771に記載の化合物I、特開平5-148240記載の化合物II、IIIを用い、濃度を変えてコナガの幼虫に対する効果を調査した。その結果を表7に示す(表中の化合物番号は表1に対応している)。

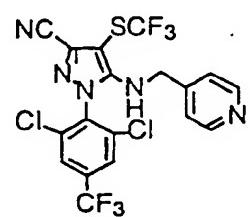
表7

化合物	濃度(ppm)	殺虫率 (%)		
		ハスモンヨトウ	コナガ	モモアカアブラムシ
I	200	100	100	50
	50	100	100	60
	12.5	50	100	50
	3.1	0	100	0
	0.8	—	85	—
	0.2	—	20	—
	0.05	—	—	—
No.1	200	100	100	100
	50	100	100	100
	12.5	100	100	98
	3.1	95	100	—
	0.8	—	100	—
	0.2	—	100	—
	0.05	—	95	—
II	200	100	100	0
	50	100	100	—
	12.5	95	100	—
	3.1	60	100	—
	0.8	—	100	—
	0.2	—	100	—
	0.05	—	80	—
No.57	200	100	100	100
	50	100	100	90
	12.5	70	100	80
	3.1	—	100	—
	0.8	—	100	—
	0.2	—	40	—
	0.05	—	—	—

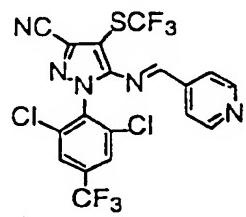
	200	100	100	0
	50	95	100	-
	12.5	65	100	-
	3.1	-	75	-
	0.8	-	20	-
	0.2	-	-	-
III	0.05	-	-	-



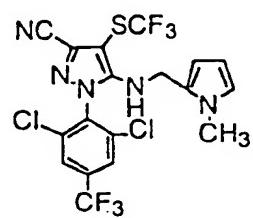
I



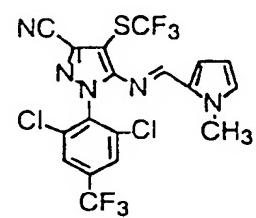
No.1



II



No.57



III

## 試験例 7：マウスにおける強制経口投与による単回投与試験例

本発明化合物としてNo. 1を用い、マウスにおける急性毒性（経口）を調べた。対照化合物として特開昭63-316771号公報に記載の化合物IVを同様に試験に供した。

5 0.5% CMC-Na水溶液10mlに各化合物300mgを懸濁させ、CD-1マウス雄（6週齢、チャールズリバー社製）にマウス1kg当たり10mlになるように調整液を強制経口投与した（5匹/群）、投与7日後に死亡したマウスの数を調査し、死亡率を求めた。結果を表8に示す。

10

表8

	化合物	用量 (mg/kg)	死亡率 (%)
15	 IV	300	8
20	No.2	300	0

## 産業上の利用可能性

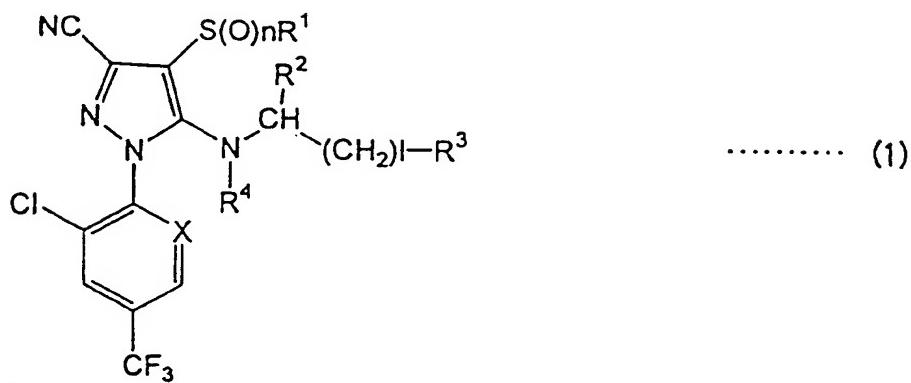
本発明の1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体は、殺虫効果が優れ、殺虫スペクトラムが広く、かつ安全性が高く、環境への悪影響が少ないという特徴を併せ持つ、新規な有害生物防除剤として有用である。

## 請求の範囲

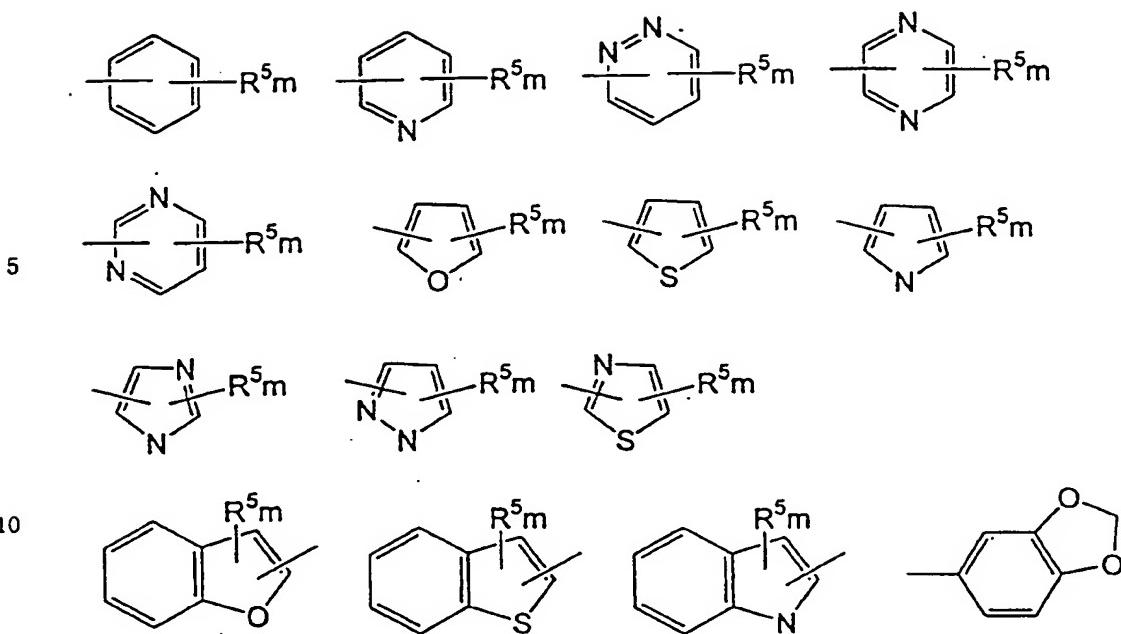
1、 下記一般式(1)で表される1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

5

10

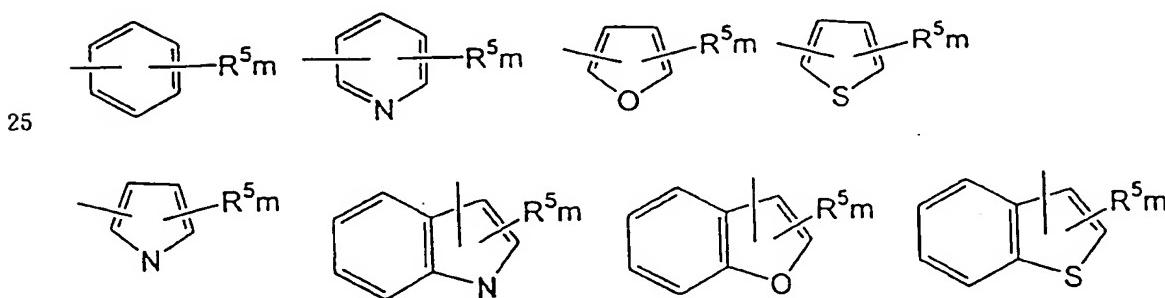


- 15 (上記式中、R<sup>1</sup>はC1～C4のアルキル基またはC1～C8のハロアルキル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子またはC1～C4のアルキル基を示す。R<sup>3</sup>は、水素原子、水酸基、C1～C4のアルキル基、C1～C8のハロアルキル基、C1～C4のアルコキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、C1～C4のハロアルコキシ基、C1～C4のアルキルチオ基、C1～C4のアルキスルフイニル基、C1～C4のアルキルスルホニル基、ハログン原子、ニトロ基、シアノ基から選ばれる置換基で置換されていてもよい、アリール基またはヘテロアリール基を示す。R<sup>4</sup>は水素原子、C1～C4のアルキル基またはC1～C5のアシル基を示す。Xは25 窒素原子、または、ハログン原子で置換された炭素原子を示す。  
1、nはそれぞれ独立して0、1、2のうちいずれかを示す。)  
2、R<sup>2</sup>が水素元素である請求の範囲第1項記載の1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。  
30 3、R<sup>3</sup>が



(上記式中 R<sub>5</sub> は、水素原子、水酸基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> のアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub> のハロアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> のアルコキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> のハロアルコキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> のアルキルチオ基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> のアルキスルフィニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub> のアルキルスルホニル基、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を示す。m は 0、1、2 のうちいずれかを示す。) である請求の範囲第 1 項記載の 1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

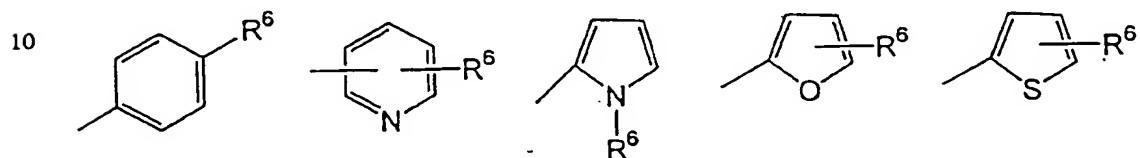
### 4. $\mathbb{R}^3$ が



30 (上記式中 R<sup>5</sup>は、水素原子、水酸基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基、

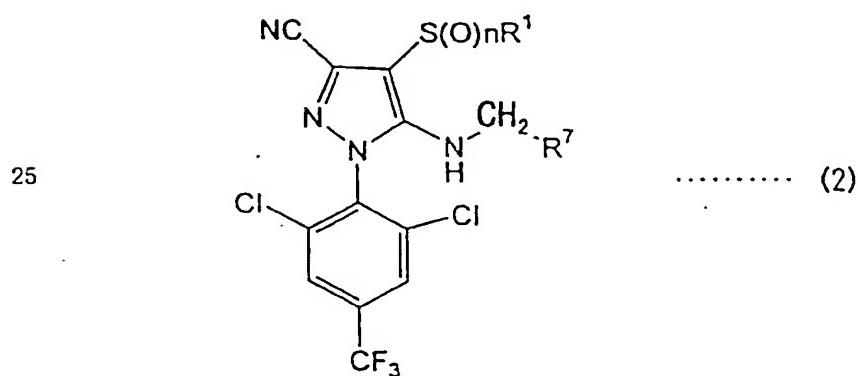
C 1～C 8 のハロアルキル基、C 1～C 4 のアルコキシ基、置換されていてもよいフェノキシ基、C 1～C 4 のハロアルコキシ基、C 1～C 4 のアルキルチオ基、C 1～C 4 のアルキスルフィニル基、C 1～C 4 のアルキルスルホニル基、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を示す。m は 0、1、2 のうちいずれかを示す。) である請求の範囲第 1 項記載の 1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

5、R<sup>3</sup> が

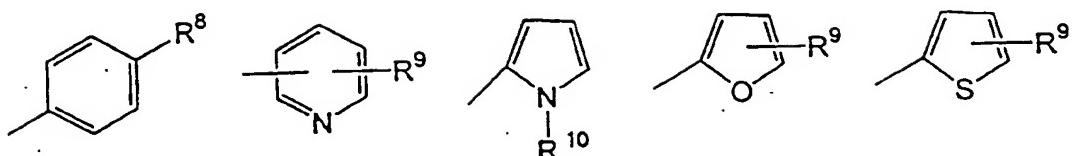


(上記式中 R<sup>6</sup> は、水素原子、水酸基、C 1～C 2 のアルキル基、C 1～C 2 のアルコキシ基、C 1～C 2 のハロアルコキシ基、C 1～C 2 のアルキルチオ基、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を示す。) である請求の範囲第 1 項記載の 1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

20 6、下記一般式 (2)



(上記式中 R<sup>7</sup> は、

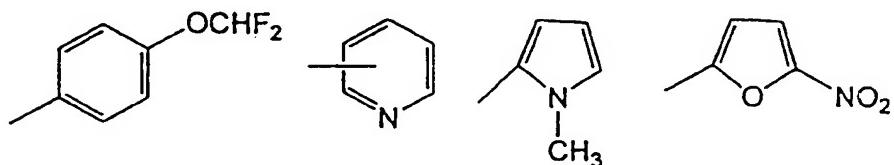


5

であり、R<sup>8</sup> は C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub> のアルコキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub> のハロアルコキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub> のアルキルチオ基、ニトロ基またはシアノ基、R<sup>9</sup> は水素原子、水酸基、C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub> のアルコキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub> のハロアルコキシ基またはニトロ基、R<sup>10</sup> は C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub> のアルキル基を示す。) で表される 1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

7、R<sup>7</sup> が

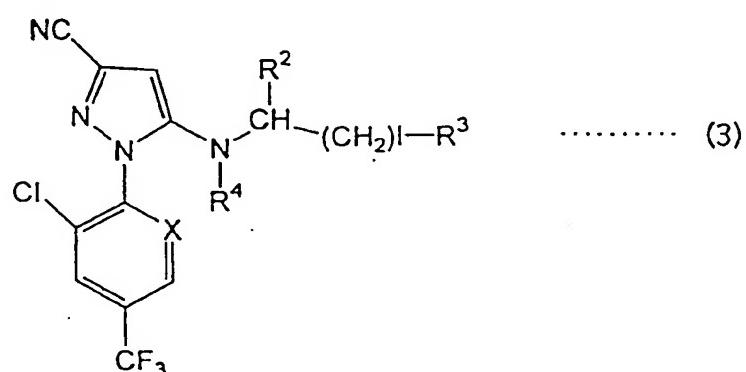
15



である請求の範囲第 6 項記載の 1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

20 8、下記一般式 (3)

25

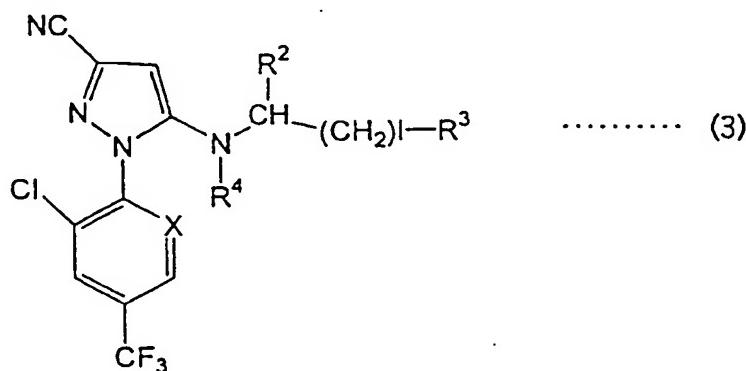


(上記式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、X及びIはそれぞれ請求の範囲第1項で示した通りである。)で表される1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

9、下記一般式(3)

5

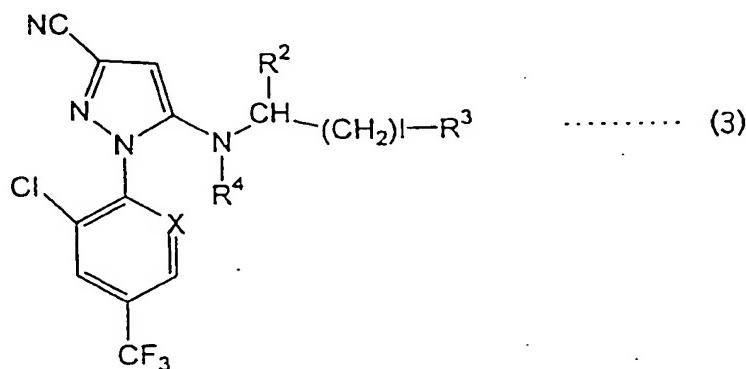
10



(上記式中、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、X及びIはそれぞれ請求の範囲第1項で示した通りである。)で表される化合物をR<sup>1</sup>S(O)n-Y(式中、R<sup>1</sup>及びnは請求項1で示したとおりであり、Yはハロゲン原子、水酸基又はその塩、あるいはジアルキルアミノ基を示す)と反応させて得られることを特徴とする請求の範囲第1項記載の1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体。

10、下記一般式(3)

25



- (上記式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、X及びIはそれぞれ請求の範囲第1項で示した通りである。)で表される化合物をR<sup>1</sup>S(O)n-Y(式中、R<sup>1</sup>及びnは請求の範囲第1項で示したとおりであり、Yはハロゲン原子、水酸基又はその塩、あるいはジアルキルアミノ基を示す)と反応させることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の化合物の製造方法。
- 1 1、請求の範囲第1項に記載の1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体を有効成分として含む有害生物防除剤。
- 10 1 2、請求の範囲第1項に記載の1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体を有効成分として含む殺虫剤。
- 1 3、請求の範囲第1項に記載の1-アリール-3-シアノ-5-(ヘト)アリールアルキルアミノピラゾール誘導体を有効成分として含む農園芸用殺虫剤。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01582

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C07D231/44, 401/12, 403/12, 405/12, 409/12, 417/12, 231/38,  
A01N43/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C07D231/44, 401/12, 403/12, 405/12, 409/12, 417/12, 231/38,  
A01N43/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L (QUESTEL)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 63-316771, A (May & Baker Ltd.), December 26, 1988 (26. 12. 88) & EP, 295117, A	1-13
X	JP, 7-278106, A (Rhone-Poulenc Agrochim), October 24, 1995 (24. 10. 95) & EP, 668269, A & US, 5618945, A	8-10
Y	JP, 62-228065, A (May & Baker Ltd.), October 6, 1987 (06. 10. 87) & WO, 87/03781, A1 & EP, 234119, A	1-13
Y	JP, 1-47768, A (Bayer AG.), February 22, 1989 (22. 02. 89) & EP, 301339, A & DE, 3724920, A	1-13
Y	JP, 3-118369, A (Rhone-Poulenc Agriculture Ltd.), May 20, 1991 (20. 05. 91) & EP, 418016, A	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search June 4, 1998 (04. 06. 98)	Date of mailing of the international search report June 16, 1998 (16. 06. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Faxsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01582

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 5-148240, A (Rhone-Poulenc Agrochim), June 15, 1993 (15. 06. 93) & EP, 511845, A & US, 5236938, A	1-13

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/01582

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. C07D 231/44, 401/12, 403/12, 405/12,  
409/12, 417/12, 231/38, A01N 43/56

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. C07D 231/44, 401/12, 403/12, 405/12,  
409/12, 417/12, 231/38, A01N 43/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (QUESTEL)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 63-316771, A (メイ・アンド・ベイカー・リミテッド) 26. 12月. 1988 (26. 12. 88) & EP, 295117, A	1-13
X	JP, 7-278106, A (ローヌープーラン・アグロシミ)、24. 10月. 1995 (24. 10. 95) & EP, 668269, A&US, 5618945, A	8-10
Y	JP, 62-228065, A (メイ・アンド・ベイカー・リミテッド)、6. 10月. 1987 (06. 10. 87) & WO, 87/03781, A1&EP, 234119, A	1-13
Y	JP, 1-47768, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト)、22. 2月. 1989 (22. 02. 89) & EP, 301339, A&DE, 3724920, A	1-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

04. 06. 98

## 国際調査報告の発送日

16.06.98

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

佐野 整博

4C 7019

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/01582

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 3-118369, A (ローヌーブーラン・アグリカルチャ ー・リミテッド)、20. 5月. 1991 (20. 05. 91) & EP, 418016, A	1-13
Y	JP, 5-148240, A (ローヌーブーラン・アグロシミ)、 15. 6月. 1993 (15. 06. 93) & EP, 51184 5, A&US, 5236938, A	1-13